

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract  
of Document 5)

(11)Publication number : 2002-056894

(43)Date of publication of application : 22.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-241975

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 10.08.2000

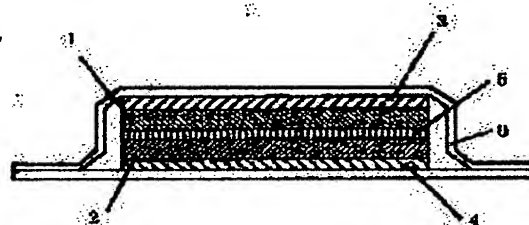
(72)Inventor : NAKAGAWA HIROE  
IDO SHUICHI  
KISHI TAKAAKI

## (54) ION CONDUCTOR AND ITS MANUFACTURING METHOD AND BATTERY USING THE ION CONDUCTOR AND MANUFACTURING METHOD OF THE BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ion conductor realizing high ion conductivity and smooth moving of lithium ions and having excellent electrolyte holding property and excellent mechanical strength and durability against a high temperature and repeated temperature variations, and to provide a lithium battery with high performance.

SOLUTION: A layer which has organic polymer having a cross-linked structure and electrolyte and does not have a porous base material is formed on at least one surface of a layer having the porous base material, a part of electrolyte is swelled to the organic polymer and at the same time, the part of electrolyte uses the ion conductor held within pores.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-56894

(P2002-56894A)

(43) 公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テーマコード(参考)

B 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-241975 (P2000-241975)

(22) 出願日 平成12年8月10日 (2000.8.10)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72) 発明者 中川 裕江

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 井土 秀一

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 紀氏 隆明

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

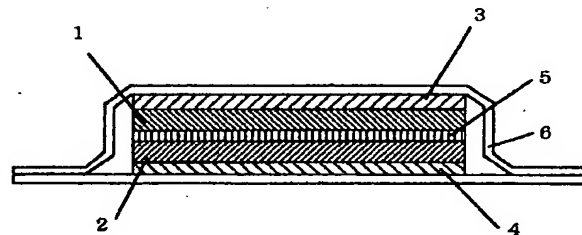
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導体及びその製造方法、並びにそれを用いた電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高いイオン伝導度とリチウムイオンのスムーズな移動を実現し、電解液保持性に優れ、機械的強度や高温や温度変化の繰り返しに対する耐久性に優れたイオン伝導体を提供し、高性能なリチウム電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 多孔性基材を有する層の少なくとも一方の面に、架橋構造を有する有機ポリマーと電解液とを有し多孔性基材を有さない層が形成され、電解液の一部が前記有機ポリマーに膨潤し、同時に、前記電解液の一部が前記微細孔内に保持されているイオン伝導体を用いることで、上記課題を解決できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも有機ポリマーと電解液と多孔性基材とから構成されるイオン伝導体において、前記有機ポリマーを有し前記多孔性基材を有さない層が、前記多孔性基材を有する層の少なくとも一方の面に形成されていることを特徴とするイオン伝導体。

【請求項 2】 前記有機ポリマーは架橋構造を有し、且つ、微細孔構造を有し、電解液の一部が前記有機ポリマーに膨潤し、同時に、前記電解液の一部が前記微細孔内に保持されていることを特徴とする請求項 1 記載のイオン伝導体。

【請求項 3】 前記多孔性基材は、厚さが  $25\mu\text{m}$  以下であり、且つ、開孔率が  $40\%$  以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のイオン伝導体。

【請求項 4】 前記有機ポリマーが、電離性放射線照射により分子中に重合性官能基を有するモノマーを重合することにより、架橋構造を形成すると同時に微細孔構造を形成したことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のイオン伝導体の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれかに記載のイオン伝導体を用いたことを特徴とする電池。

【請求項 6】 セバレータを介して正極と負極とが重ね合わされた構造物からなる発電要素を形成する工程と、前記発電要素を電池容器内に格納する未注液電池作成工程と、前記未注液電池に電解液を注液する注液工程と、から構成される請求項 5 記載の電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はイオン伝導体およびその製造方法に関し、特に前記イオン伝導体に用いる有機ポリマーの構造と多孔性基材の材質に関する。また、前記イオン伝導体を用いた電池およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話、PHS、小型パーソナルコンピュータ等の携帯機器類は、エレクトロニクス技術の進展に伴って小型化、軽量化が著しく、これらの機器類に用いられる電源としての電池においても小型化、軽量化が求められるようになってきている。

【0003】 このような用途に期待できる電池の 1 つとしてリチウム電池があるが、既に実用化されているリチウムイオン二次電池に加えて、ポリマー電解質を用いたリチウムポリマー二次電池の実用化に向けた研究が進められている。特に、従来のリチウムイオン二次電池はいずれも円筒形あるいは角形が中心であるのに対し、薄形のリチウムポリマー二次電池の実用化に向け、各種の研究開発がなされている。ここでいうポリマー電解質とは、少なくともリチウム塩とポリマー骨格を含むものであり、一般にはさらに非水溶媒を含んだゲル状のものが広く開発されている。

【0004】 リチウムイオン二次電池の場合、主に正極、負極、及びセバレータからなる発電要素を円筒形あるいは角形の電槽に挿入した後、液体の電解液を注液するという工程を経て作製される。これに対し、リチウムポリマー二次電池においては、主に正極と負極とをポリマー電解質を介して対向させた後、バックングする方法で作製される。

【0005】 しかし、このようなリチウムポリマー二次電池は、リチウムイオン二次電池に比較して、高率充放電性能やサイクル寿命が短いという欠点があった。この原因として、以下のような要因が挙げられる。すなわち、リチウムイオン二次電池の場合、液体の電解液を注液するため、電極及びセバレータ中のリチウムイオン伝導度は、一般に電池作動に必要なレベルと言われる  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  オーダーを確保することが容易である。ここで、一般にセバレータとして使用される微多孔膜や不織布は、ポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィンを主原料とするものがほとんどである。ポリオレフィンは一般に電解液に対する親和性が低いので、充分な量の電解液をセバレータ中に注液するため、真空注液や遠心注液等の手段で強制的に注液することが行われている。これに対し、リチウムポリマー二次電池の場合、電解質が固体状のため、電解質作製時には一般に注液工程を必要としないが、リチウムイオン伝導度は液系に比較して低く、一般に  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  オーダーを確保することは困難であった。そのため、充放電性能が劣るという欠点があった。

【0006】 一般に広く開発されているポリマー電解質として、ポリエチレンオキシド構造やポリアクリロニトリル構造、ポリフッ化ビニリデン構造等をポリマー骨格に用い、これにリチウム塩及び有機溶媒からなる電解液を加えたゲル状のポリマー電解質がある。例えば、特開平 5-117522 号公報等には、ポリエチレンオキシド構造を骨格に持つポリマー電解質が提案されている。また、特開平 8-264205 号公報等には、ポリアクリロニトリル構造を骨格に持つポリマー電解質が提案されている。これらの構造をポリマー骨格に用い、リチウム塩や有機溶媒との混合比を規定することにより、現在までに液系電解質に匹敵する  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  オーダーのリチウムイオン伝導度が実現されており、これらのポリマー電解質を用いたリチウム電池は、ほぼ実用化レベルに至っている。これらゲル状のポリマー電解質は、ポリマーと有機溶媒が分子レベルで相溶し、均一なゲル状を呈している。

【0007】 一方、米国特許第 5296318 号公報、米国特許第 5418091 号公報等には、ポリフッ化ビニリデン構造を骨格に持つポリマー電解質が提案されている。これらのポリマー電解質は、前記ゲル状のポリマー電解質と異なり、微多孔膜の形態であり、ポリマー骨格形成後、電解液を溶媒抽出工程により含浸させ、保持

させる形態をとっている。そこで最近では、広義のポリマー電解質とは、一様なゲル状を呈するものだけでなく、微多孔構造中に液体状電解液を含浸させたものも意味するようになってきている。

【0008】しかし、これまで述べたようなポリマー電解質を用いたリチウム電池は、それぞれ次の点で問題があり、性能の上で従来のリチウムイオン二次電池に匹敵するものではなかった。

【0009】まず、ポリエチレンオキシド構造を骨格に持つゲル状のポリマー電解質を用いたリチウム電池は、ローレート放電時には十分な電池性能を示すが、高率放電時や低温放電時には、今なおリチウムイオンの移動度が不足しており、電池性能を十分なレベルに保持することが困難であるという問題点があった。また、ポリエチレンオキシド構造がリチウムイオンを拘束する性質も持ったため、ポリマー電解質内のリチウムイオンの移動が逆に阻害されるうえ、サイクル充放電性能も十分なレベルに保持することが困難であるという問題点があった。

【0010】また、ポリアクリロニトリル構造を骨格に持つゲル状のポリマー電解質は、前記ポリエチレンオキシド構造を骨格に持つゲル状のポリマー電解質に比較すれば、液体の電解液に近いリチウムイオン伝導度が実現されている。しかし、温度変化の繰り返しにより、ポリマー電解質が不可逆な結晶化・非晶化を起こし、安定な構造を維持できなくなる恐れがあるという問題点があった。また、これを用いたリチウム電池は、高率放電時や低温放電時にはリチウムイオンの移動度が不足し、電池性能を十分なレベルに保持することが困難であるという問題点があった。さらに、ポリマー電解質が電解液保持性に劣るため、電池が漏液を起こす恐れがあるという問題点があった。また、ポリマー電解質の熱可塑性のため、高温下で溶解してしまい、電池短絡の発生の恐れがあるという問題点があった。

【0011】一方、ポリフッ化ビニリデン構造を骨格に持ち、微多孔構造中に液体電解液を含浸させたポリマー電解質は、微多孔構造中に存在する遊離の液体状電解液の作用により、リチウムイオンの移動度は充分実用化レベルに達している。しかし、その製造には溶媒抽出工程を必要とする等、製造工程が複雑で、製造コストも高くなるという問題点があった。加えて、電解液保持性に劣るため、これを用いたリチウム電池は漏液の恐れがあるという問題点があった。また、ポリマー電解質の熱可塑性のため、高温下で溶解してしまい、電池短絡の発生の恐れがあるという問題点や、温度変化の繰り返しにより、不可逆な結晶化・非晶化を起こし、安定な構造を維持できなくなる恐れがあるという問題点があった。米国特許第5429891号等には、特に耐熱性の改善を目的として、架橋されたポリマー骨格が提案されている。しかし、製造工程が複雑で、製造コストも高くなるという問題点については、解決されていない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、高いイオン伝導度を確保し、且つ、リチウムイオンのスムーズな移動を実現し、電解液保持性に優れ、機械的強度や高温や温度変化の繰り返しに対する耐久性に優れたイオン伝導体を提供することを目的としたものである。また、特殊な製造工程等を必要としなくても、前記イオン伝導体が効率よく得られる製造方法を提供することを目的としたものである。さらに、前記イオン伝導体を電池に応用することにより、ローレート充放電時だけでなく、高率放電時や低温放電時にも電池性能を十分なレベルに保持し、高温や温度変化の繰り返しに対する耐久性に優れ、長寿命で安定した電池性能を得ることができる電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明のイオン伝導体は、請求項1に記載したように、少なくとも有機ポリマーと電解液と多孔性基材とから構成されるイオン伝導体において、前記有機ポリマーを有し前記多孔性基材を有さない層が、前記多孔性基材を有する層の少なくとも一方の面に形成されていることを特徴としている。

【0014】また、本発明のイオン伝導体は、請求項2に記載したように、前記有機ポリマーは架橋構造を有し、且つ、微細孔構造を有し、電解液の一部が前記有機ポリマーに膨潤し、同時に、前記電解液の一部が前記微細孔内に保持されていることを特徴としている。

【0015】また、本発明のイオン伝導体は、請求項3に記載したように、前記多孔性基材は、厚さが $25\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、開孔率が40%以上であることを特徴としている。

【0016】また、本発明のイオン伝導体の製造方法は、請求項4に記載したように、前記有機ポリマーが、電離性放射線照射により分子中に重合性官能基を有するモノマーを重合することにより、架橋構造を形成すると同時に微細孔構造を形成したことを特徴としている。

【0017】また、本発明の電池は、請求項5に記載したように、前記イオン伝導体を用いたことを特徴としている。

【0018】また、本発明の電池の製造方法は、請求項6に記載したように、セパレータを介して正極と負極とが重ね合わされた構造物からなる発電要素を形成する工程と、前記発電要素を電池容器内に格納する未注液電池作成工程と、前記未注液電池に電解液を注液する注液工程と、から構成されることを特徴としている。

【0019】即ち、第1の発明によれば、多孔性基材を用いているので、機械的強度が高く、高温での使用に耐え、温度変化の繰り返しに耐え、ハンドリングが容易なイオン伝導体を得ることができる。さらに、有機ポリマ

ーと電解液とを有し、多孔性基材を有さない層が、多孔性基材を有する層の片面もしくは両面に形成されているので、イオン伝導度が高く、且つ、拡散等、リチウムイオンの移動がスムーズであり、電解液保持性に優れたイオン伝導体を得ることができる。また、電池に応用した場合、電極と電解液との親和性が高く保たれるため、前記イオン伝導体と電極との界面における電気抵抗を小さくできる。

【0020】また、第2の発明によれば、本発明のイオン伝導体中の電解液は、前記有機ポリマーに膨潤してゲルを構成する電解液と、前記微細孔内に遊離して存在する電解液とがミクロに混在している。従って、本発明のイオン伝導体を電池、例えばリチウム電池に応用した場合、充放電時におけるリチウムイオンの移動は、主に前記微細孔内に遊離して存在する電解液中のリチウムイオンによって担われるので、少なくとも $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーのイオン伝導度と高いイオン拡散を実現したイオン伝導体を提供できる。

【0021】また、一般に充放電時にはカチオンとアニオンとの移動度の差により濃度勾配ができる。その結果、微細孔の存在しない均一なゲル状のポリマー電解質では、電解質中に浸透流動が起こるため、電解液の偏在が発生し、電池のサイクル寿命劣化の原因となるが、本発明のイオン伝導体中の有機ポリマーは微細孔構造を有しているため、微細孔内に遊離して存在する電解液は有機ポリマーに拘束されないで、前記濃度勾配の緩和がスムーズに起こり、長寿命で安定した電池性能を得ることができる。さらに、イオン伝導体中の有機ポリマーの骨格が架橋されているので、高温や温度変化の繰り返しに対する耐久性に優れ、長期に渡り安定な構造を維持することが可能となる。さらに、多孔性基材の存在により有機ポリマーの緻密化や結晶化が防止されるので、微細孔構造をより効果的に達成し、維持することが可能となる。

【0022】また、第3の発明によれば、開孔率や空孔径の大きい多孔性基材を用いることにより、上記作用をより効果的に得ることができる。

【0023】また、第4の発明によれば、抽出工程等の特殊な製造工程等を必要としなくても、微細孔構造を持つ有機ポリマーを有するイオン伝導体を容易に得ることができる。さらに、電離性放射線を用いれば、重合開始剤等の添加剤を用いずに重合性モノマーを重合することが可能となり、且つ、有機ポリマーの微細孔構造を短時間で容易に得ることが可能となる。

【0024】また、第5の発明によれば、高率放電特性や低温特性に優れ、長寿命で安定した電池性能を有する電池を提供できるだけでなく、開孔率や空孔径の大きな多孔性基材を用いた場合でも、製造工程中の短絡や、充放電中の内部短絡を防止することができる。

【0025】また、第6の発明によれば、電解液を含浸

する前の乾燥状態で発電要素を電池容器内に組み込むため、製造工程が簡略化でき、上記作用を有する電池を、さらに容易に得ることができる。また、特に本発明をリチウム電池等非水系電池に用いた場合、電池内への水分混入を最小限に抑制できるので、上記作用を有する電池を確実に得ることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの記載により限定されるものではない。

【0027】本発明のイオン伝導体は、電解液を一部膨潤しており、骨格が架橋された有機ポリマーを有し、且つ、前記有機ポリマーが微細孔構造を有するものである。これは、分子中に重合性官能基を有し、且つ、電解液と親和性のある構造を有するモノマーを重合することにより形成されることが望ましい。例えば、モノマーと溶媒を混合したモノマー液を、多孔性基材に含浸、または塗布、もしくはキャストし、加熱、紫外線(UV)照射、電子線照射等によりモノマーを重合させて架橋有機ポリマーを形成した後、溶媒を乾燥除去し、これに電解液を含浸することにより、得ることができる。なかでも、電子線照射を用いると、重合開始剤等の添加剤を用いずに重合性モノマーを重合することができ、且つ、微細孔構造を短時間で容易に得ることが可能となる点で、好ましい。また、前記有機ポリマーの微細孔構造は、溶媒中に均一に溶解したモノマーが溶媒中で重合する際、溶媒に対する溶解度が低下することにより、ポリマーと溶媒とが相分離することで形成される。これによって、有機ポリマー骨格の架橋構造を形成すると同時に微細孔構造を形成することができる。ここで、モノマー液に用いる溶媒は必ずしも電解液を構成する有機溶媒と同一である必要はなく、モノマーが溶解可能な各種溶媒から選択することができる。

【0028】前記モノマーが溶解可能な各種溶媒としては、例えば、電解液を構成しうる溶媒としては、電池において一般的に使用される化学的に安定であるものが使用できる。例えばリチウム電池においては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】さらに、前記電解液を構成しうる溶媒以外では、汎用的に用いられる化学的に安定であるものが使用できる。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、トルエン、アセトニトリル、ヘキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。場合によっては水を使用してもよい。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよ

い。

【0030】分子中に重合性官能基を有するモノマーとしては、モノマーの状態において比較的溶媒と親和性が高く、溶媒と均一に混合でき、重合することにより溶媒への溶解度が低下し、且つ、有機ポリマー骨格を形成すると同時に多孔質化する性質を有するモノマーである必要があり、用いる溶媒との親和性により選択される。このような性質は、例えば、エチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のエーテル基、エステル基等の親水性の高い構造とともに、アルキル鎖、フルオロアルキル鎖、ベンゼン骨格等の親水性の低い構造を同時に有することにより与えられるが、この方法に限定されるものではない。分子中の重合性官能基としては、アクリレート、メタクリレート、アリルエーテル、スチレン等が挙げられるが、なかでもアクリレートモノマーは、重合反応性が高い点で好ましい。また、架橋させるために、これらモノマーは少なくとも2官能以上であることが必要である。

【0031】電解液を構成する電解質化合物としては、リチウム電池においては、一般に使用される広電位領域において安定であるリチウム塩が使用できる。例えば、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0032】多孔性基材としては、一般に液系の各種イオン伝導体として使用される微多孔膜や不織布、織布等がそのまま使用できる。多孔性基材の材質は、溶媒や電解液に対して化学的に安定であり、且つ、電気化学的に安定であるものが使用できる。例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンの主原料とするものや、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルを主原料とするもの、セルロースを主原料とするもの等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】このとき、多孔性基材は、厚さ25 $\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、開孔率40%以上であることが望ましく、さらに言えば、厚さ5~15 $\mu\text{m}$ 、開孔率50~80%であることが望ましい。多孔性基材の厚さが25 $\mu\text{m}$ \*

\* m以上、あるいは、開孔率40%未満では、本来電気絶縁性である多孔性基材の電気抵抗が大きく、このようなイオン伝導体を用いた電池では、各種電池性能を良好に保つことが困難となり、好ましくない。このことから、厚さ25 $\mu\text{m}$ 以下、かつ、開孔率40%以上であり、さらに好ましくは、厚さ15 $\mu\text{m}$ 以下、あるいは、開孔率50%以上である多孔性基材を用いることにより、多孔性基材の電気抵抗が十分に低いため、本発明のイオン伝導体の作用が効果的に得られる。しかし、厚さ5 $\mu\text{m}$ 以下、あるいは、開孔率80%以上では、機械的強度に劣ったり、ハンドリングが困難となるだけでなく、このようなイオン伝導体を用いた電池では、電極間の微小短絡が発生しやすくなり、好ましくない。

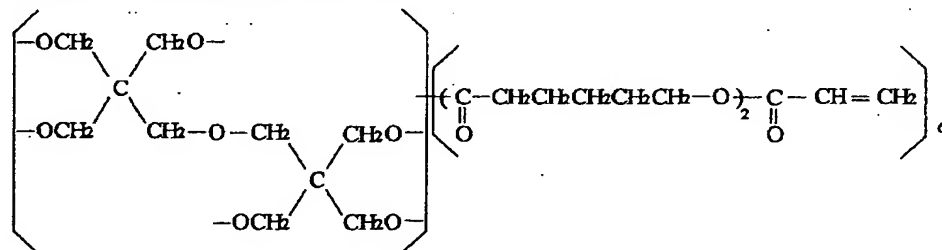
【0034】セパレータを介して正極と負極とが重ね合わされた構造物からなる発電要素の形態については、限定されるものではなく、一対の単セルであってもよく、単セルを積層したものであってもよい。また、長尺の前記構造物を円筒状または扁平形状に捲回したものであってもよい。

【0035】

【実施例】（実施例1）（化1）で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマー3g、エタノール10g及びジメチルカーボネート2gを混合し、完全に溶解させ、モノマー液を得た。前記モノマー液をポリプロピレン製不織布（厚さ15 $\mu\text{m}$ 、開孔率60%）に含浸し、電子線照射によりモノマーを重合させて有機ポリマー骨格を形成させた後、エタノールを乾燥させ、膜厚20 $\mu\text{m}$ のセパレータを得た。該セパレータの表面および断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、平均孔径約0.5 $\mu\text{m}$ の微細孔構造が形成されたポリマーのみからなる層が不織布両面に平均厚さ2.5 $\mu\text{m}$ ずつ形成されており、かつ、不織布内部には、平均孔径約0.8 $\mu\text{m}$ の微細孔構造が形成されていることが確認された。次に、該セパレータを、 $\gamma$ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとを体積比3:2の割合で混合した混合溶媒1リットルに1モルの $\text{LiBF}_4$ を溶解した電解液中に浸漬して、充分電解液を含浸させ、本発明のイオン伝導体aを得た。

【0036】

【化1】



【0037】（実施例2）（化1）で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマー3g、エタノール10g

及びジメチルカーボネート 2 g を混合し、完全に溶解させ、モノマー液を得た。前記モノマー液をポリエチレンテレフタレートフィルム上にキャストし、電子線照射によりモノマーを重合させて有機ポリマー骨格を形成させた後、前記ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去してエタノールを乾燥させ、膜厚 10  $\mu\text{m}$  の乾燥ポリマー多孔体を得た。次に、該乾燥ポリマー多孔体を、別のポリエチレンテレフタレートフィルム上に保持し、ポリプロピレン製不織布（厚さ 15  $\mu\text{m}$ 、開孔率 60%）の両面に積層し、ロールプレスした後、該ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去して乾燥ポリマー多孔体を不織布表面に転写することにより、膜厚 20  $\mu\text{m}$  のセバレータを得た。該セバレータの表面および断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、平均孔径約 0.3  $\mu\text{m}$  の微細孔構造が形成されたポリマーのみからなる層が不織布両面に平均厚さ 2.5  $\mu\text{m}$  形成されており、不織布内部には、ほとんど乾燥ポリマーは存在しないことが確認された。次に、該セバレータを、 $\gamma$ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとを体積比 3:2 の割合で混合した混合溶媒 1 リットルに 1 モルの  $\text{LiBF}_4$  を溶解した電解液中に浸漬して、充分電解液を含浸させ、本発明のイオン伝導体 b を得た。

【0038】（実施例 3）（化 1）で示される構造を持つ 2 官能アクリレートモノマー 3 g、エタノール 10 g 及びジメチルカーボネート 2 g を混合し、完全に溶解させ、モノマー液を得た。前記モノマー液をポリエチレンテレフタレートフィルム上にキャストし、電子線照射によりモノマーを重合させて有機ポリマー骨格を形成させた後、前記ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去してエタノールを乾燥させ、膜厚 10  $\mu\text{m}$  の乾燥ポリマー多孔体を得た。次に、得られた乾燥ポリマー多孔体を、別のポリエチレンテレフタレートフィルム上に保持し、ポリエチレン製微多孔膜（厚さ 16  $\mu\text{m}$ 、開孔率 45%）の片面に積層し、ロールプレスした後、該ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去して乾燥ポリマー多孔体を微多孔膜表面に転写することにより、膜厚 20  $\mu\text{m}$  のセバレータを得た。該セバレータの表面および断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、平均孔径約 0.3  $\mu\text{m}$  の微細孔構造が形成されたポリマーのみからなる層が微多孔膜片面に平均厚さ 4  $\mu\text{m}$  形成されており、微多孔膜内部には、ほとんど乾燥ポリマーは存在しないことが確認された。次に、該セバレータを、 $\gamma$ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとを体積比 3:2 の割合で混合した混合溶媒 1 リットルに 1 モルの  $\text{LiBF}_4$  を溶解した電解液中に浸漬して、充分電解液を含浸させ、本発明のイオン伝導体 c を得た。

【0039】（比較例 1）（化 1）で示される構造を持つ 2 官能アクリレートモノマー 3 g、エタノール 10 g 及びジメチルカーボネート 2 g を混合し、完全に溶解させ、モノマー液を得た。前記モノマー液をポリエチレン

テレフタレートフィルム上にキャストし、電子線照射によりモノマーを重合させて有機ポリマー骨格を形成させた後、前記ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去してエタノールを乾燥させ、膜厚 10  $\mu\text{m}$  の乾燥ポリマー多孔体を得た。次に、該乾燥ポリマー多孔体を、別のポリエチレンテレフタレートフィルム上に保持し、ポリエチレン製微多孔膜（厚さ 25  $\mu\text{m}$ 、開孔率 38%）の片面に積層し、ロールプレスした後、該ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去して乾燥ポリマー多孔体を微多孔膜表面に転写することにより、膜厚 30  $\mu\text{m}$  のセバレータを得た。該セバレータの表面および断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、平均孔径約 0.3  $\mu\text{m}$  の微細孔構造が形成されたポリマーのみからなる層が微多孔膜片面に平均厚さ 5  $\mu\text{m}$  形成されており、微多孔膜内部には、ほとんど乾燥ポリマーは存在しないことが確認された。次に、該セバレータを、 $\gamma$ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとを体積比 3:2 の割合で混合した混合溶媒 1 リットルに 1 モルの  $\text{LiBF}_4$  を溶解した電解液中に浸漬して、充分電解液を含浸させ、比較例 1 のイオン伝導体 d を得た。

【0040】（比較例 2）（化 1）で示される構造を持つ 2 官能アクリレートモノマー 3 g と、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びエチレンカーボネートを体積比 3:2 の割合で混合した混合溶媒 1 リットルに 1 モルの  $\text{LiBF}_4$  を溶解した電解液 12 g とを混合し、完全に溶解させ、モノマー液を得た。前記モノマー液をポリプロピレン製不織布（厚さ 15  $\mu\text{m}$ 、開孔率 60%）に含浸し、電子線照射によりモノマーを重合させて有機ポリマー骨格を形成させ、比較例 2 のイオン伝導体 e を得た。膜厚は 20  $\mu\text{m}$  であった。前記イオン伝導体 e を乾燥し、電解液を除去して得られた乾燥ポリマーフィルムの表面及び断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、不織布表面のポリマーのみからなる層及び不織布内部は、共に微細孔構造を有さず、一様なポリマーが形成されていることが確認された。

【0041】（比較例 3）（化 1）で示される構造を持つ 2 官能アクリレートモノマー 3 g、エタノール 100 g 及びジメチルカーボネート 47 g を混合し、完全に溶解させ、モノマー液を得た。前記モノマー液をポリエチレン製微多孔膜（厚さ 25  $\mu\text{m}$ 、開孔率 45%）に含浸し、電子線照射によりモノマーを重合させて有機ポリマー骨格を形成させた後、エタノールを乾燥させ、膜厚 25  $\mu\text{m}$  のセバレータを得た。該セバレータの表面および断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、微多孔膜表面および微多孔膜内部には、微多孔膜の微孔構造に沿ってごく薄いポリマー層が形成されていることが確認されたが、乾燥ポリマーが微細孔構造を有するかどうかは明確には確認できず、微多孔膜表面にポリマーのみからなる層が存在するかどうかとも明確には確認できなかった。次に、該セバレータを、 $\gamma$ -ブチロラクトンとエチ



レンカーボネートとを体積比3:2の割合で混合した混合溶媒1リットルに1モルのLiBF<sub>4</sub>を溶解した電解液中に浸漬して、充分電解液を含浸させ、比較例3のイオン伝導体fを得た。

【0042】表1に、これら本発明のイオン伝導体a～c及び比較例のイオン伝導体d～fの、20℃におけるイオン伝導度をまとめて示す。

【0043】

【表1】

	試料名	イオン伝導度 (S/cm) (温度: 20℃)
実施例	イオン伝導体a	$3.6 \times 10^{-3}$
	イオン伝導体b	$3.8 \times 10^{-3}$
	イオン伝導体c	$3.5 \times 10^{-3}$
比較例	イオン伝導体d	$2.3 \times 10^{-3}$
	イオン伝導体e	$1.5 \times 10^{-3}$
	イオン伝導体f	$2.8 \times 10^{-3}$

【0044】表1より、本発明のイオン伝導体はいずれも、比較イオン伝導体に比較して、高いイオン伝導度が得られていることがわかる。

【0045】(実施例4)図1は、本発明電池の断面図である。正極は、正極活物質であるコバルト酸リチウムを主成分とした正極合剤1が、アルミ箔からなる正極集電体3上に塗布されてなる。負極は、負極材料であるカーボンを主成分とした負極合剤2が、銅箔からなる負極集電体4上に塗布されてなる。前記正極合剤1及び負極合剤2は、セパレータ5を介して積層されている。さらに、このようにして積層した発電要素を金属樹脂複合フィルム6で覆い、四方を熱溶着により封止し、リチウムイオンを活物質とする電池としたものである。

【0046】次に、上記構成の電池の製造方法を説明する。正極合剤1は次のようにして得た。まず、正極活物質であるコバルト酸リチウムと、導電剤であるアセチレンブラックを混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合したものを正極集電体3であるアルミ箔上に塗布した後、乾燥し、合剤厚さが0.1mmとなるようにプレスすることにより、正極活物質シートを得た。以上の工程により正極合剤1を得た。また、負極合剤2は、負極材料であるカーボンを扱い、負極集電体4に銅箔を用いる以外は前記正極合剤1と同様の方法により得た。

【0047】セパレータ5には、実施例1で得たセパレータを用いた。

【0048】以上のようにして得られた正極合剤1、負極合剤2及びセパレータ5を積層し、発電要素を作製し、金属樹脂複合フィルム6で覆い、三方を熱溶着により封止した後、γ-ブチロラクトンとエチレンカーボネートとを体積比3:2の割合で混合した混合溶媒1リットルに1モルのLiBF<sub>4</sub>を溶解した電解液を注液した

後、さらに残りの一方を熱溶着により封止する製法により、容量10mAhのポリマー電解質電池を作製し、本発明電池Aとした。即ち、前記注液後において、セパレータ5は実施例1のイオン伝導体aと同一の構成を有する。

【0049】(実施例5)セパレータ5に、実施例2で得たセパレータを用いたことを除いては、本発明電池Aと同一の原料および製法により、容量10mAhのポリマー電解質電池を作製し、本発明電池Bとした。即ち、前記注液後において、セパレータ5は実施例2のイオン伝導体bと同一の構成を有する。

【0050】(実施例6)セパレータ5に、実施例3で得たセパレータを用いたことを除いては、本発明電池Aと同一の原料および製法により、容量10mAhのポリマー電解質電池を作製し、本発明電池Cとした。即ち、前記注液後において、セパレータ5は実施例3のイオン伝導体cと同一の構成を有する。

【0051】(比較例4)セパレータ5に、比較例1で得たセパレータを用いたことを除いては、本発明電池Aと同一の原料および製法により、容量10mAhのポリマー電解質電池を作製し、比較電池Dとした。即ち、前記注液後において、セパレータ5は比較例1のイオン伝導体dと同一の構成を有する。

【0052】(比較例5)セパレータ5に、比較例2で得たイオン伝導体eを用いたことを除いては、本発明電池Aと同一の原料および製法により、容量10mAhのポリマー電解質電池を作製し、比較電池Eとした。但し、極群を金属樹脂複合フィルムで覆った後の電解液の注液は行っていない。

【0053】(比較例6)セパレータ5に、比較例3で得たセパレータを用いたことを除いては、本発明電池Aと同一の原料および製法により、容量10mAhのポリマー電解質電池を作製し、比較電池Fとした。即ち、前記注液後において、セパレータ5は比較例3のイオン伝導体fと同一の構成を有する。

【0054】次に、これらの本発明電池A、B、Cおよび比較電池D、E、Fについて、放電レート特性を取得した。試験温度は20℃とした。充電は電流2mA、終止電圧4.2Vの定電流充電とし、放電は種々の電流値で定電流放電を行い、終止電圧は2.7Vとした。電池設計容量との比率を放電容量(%)とした。結果を図2に示す。

【0055】図2において、放電電流30mAにおける放電容量を比較すると、比較電池Dでは設計容量の45%前後、比較電池Eでは設計容量の20%前後、比較電池Fでは設計容量の60%前後の放電容量しか得られないのに対し、本発明電池A、B、Cではいずれも設計容量の70～85%の放電容量が得られることがわかった。

【0056】この原因として、以下の要因が考えられ



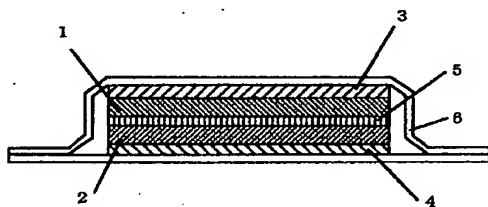
る。まず、比較電池Fでは、セバレータの多孔性基材である微多孔膜表面には、有機ポリマーのみからなる層が確認されなかったことから、イオン伝導体表面の電気抵抗が大きく、かつ、電解液と電極との親和性が低く、さらにイオン伝導体と電極との密着性に欠けると考えられるため、高率放電時に電池性能を充分なレベルに保持することが困難になっていると考えられる。

【0057】また、比較電池Eでは、イオン伝導体中の有機ポリマーが一樣なゲル状であり、微細孔構造を有さないことから、リチウムイオンの移動が困難である。そのため、多孔性基材である不織布表面に有機ポリマーのみからなる層を形成しても、高率放電時に電池性能を充分なレベルに保持することが困難になっていると考えられる。

【0058】さらに、比較電池Dでは、多孔性基材として用いている微多孔膜の厚さが25 $\mu$ mと厚く、開孔率も38%と低いことから、イオン伝導体の抵抗が高くなっていると考えられる。そのため、多孔性基材である不織布表面に有機ポリマーのみからなる層を形成しても、高率放電時に電池性能を充分なレベルに保持することが困難になっていると考えられる。

【0059】これに対し、本発明電池A、B、Cでは、イオン伝導体が、適切な厚さと開孔度を持つ多孔性基材の片面又は両面に、有機ポリマーを有し、多孔性基材を有さない層が形成されており、かつ、有機ポリマーが微細孔構造を有し、前記有機ポリマーに膨潤してゲルを構成する電解液と、前記微細孔内に遊離して存在する電解液とがミクロに混在する状態となっていることから、遊離して存在する電解液中におけるリチウムイオンのスム

【図1】



\* ーズな移動を実現することが可能となっており、高率放電時にも良好な放電性能が得られるものと考えられる。

【0060】以上、リチウム電池を例に挙げて説明したが、本発明のイオン伝導体はリチウム電池に限定されるものではなく、ニッケル水素電池をはじめ水系電解液を用いる種々の電池系においても用いることができる。

【0061】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、特殊な製造工程等を必要としなくても、高いイオン伝導度を確保し、且つイオンのスムーズな移動を実現し、電解液保持性に優れ、機械的強度や高温や温度変化の繰り返しに対する耐久性に優れたイオン伝導体及びその製造方法を提供することができる。また、前記イオン伝導体を電池に応用することにより、高率放電時や低温放電時にも電池性能を充分なレベルに保持し、高温や温度変化の繰り返しに対する耐久性に優れ、長寿命で安定した電池性能を得ることができる電池およびその製造方法を提供することができるものである。

【図面の簡単な説明】

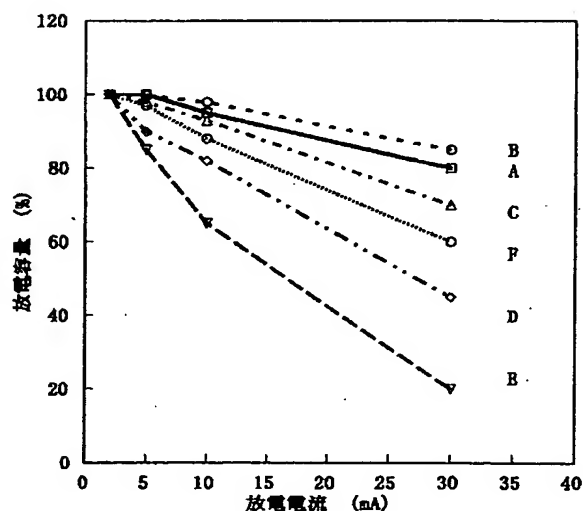
【図1】本発明電池の断面図である。

【図2】本発明電池A、B、C及び比較電池D、E、Fのレート特性を示した図である。

【符号の説明】

- 1 正極合剤
- 2 負極合剤
- 3 正極集電体
- 4 負極集電体
- 5 セバレータ
- 6 金属樹脂複合フィルム

【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL06  
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16  
BJ03 EJ12 HJ01 HJ04